



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102675845 B

(45) 授权公告日 2013.08.14

(21) 申请号 201210011375.9

C08K 5/14 (2006.01)

(22) 申请日 2012.01.15

C08K 5/098 (2006.01)

(73) 专利权人 河南科技大学

C08K 5/17 (2006.01)

地址 471003 河南省洛阳市涧西区西苑路
48 号

C08G 63/56 (2006.01)

H01B 1/24 (2006.01)

(72) 发明人 黄新辉 陆昶 张园园 台玉萍
崔兴红 杨云峰 季小菊 陈平浩
张彦杰

审查员 王芳

(74) 专利代理机构 郑州睿信知识产权代理有限公司
41119

代理人 牛爱周

(51) Int. Cl.

C08L 67/06 (2006.01)

C08L 97/02 (2006.01)

C08K 13/02 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

导电型不饱和聚酯树脂复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种导电型不饱和聚酯树脂及其生产方法。该导电型不饱和聚酯树脂以丁烯二酸酐、苯酐、丙二醇、苯乙烯、对苯二酚、剑麻纤维、炭黑、固化剂、促进剂为原料生产而成。本发明通过调整生产工艺,使得剑麻纤维和炭黑能够均匀混合于不饱和聚酯树脂中。剑麻纤维的加入可以避免炭黑在树脂中的团聚现象过早出现,提高其分散性。炭黑提供近程导电,剑麻纤维起了搭接作用,形成较多链状或葡萄状结构的炭黑粒子聚集体,从而形成分布均匀的空间导电网络。同时,纤维材料和炭黑的加入使树脂材料的收缩率变小,有利于保证固化产品的外部形状,大大改善了复合材料的力学性能。

1. 导电型不饱和聚酯树脂复合材料,其特征在于由以下重量份数的各组分组成:

丁烯二酸酐	10-20份;
苯酐	10-20份;
丙二醇	10-20份;
苯乙烯	10-70份;
和, 剑麻纤维	1-15份;
炭黑	1-15份;
固化剂	0.1-10份;
促进剂	0.1-10份;

其中,剑麻纤维的处理方法是:80℃下将剑麻纤维于2%的NaOH溶液浸泡5h;用醋酸调节95%的乙醇水溶液的pH值至4-5之间,边搅拌边加入质量分数为2%的KH550硅烷偶联剂,水解10min,放入碱处理后的剑麻纤维,浸渍2h,烘干。

2. 根据权利要求1所述的导电型不饱和聚酯树脂复合材料,其特征在于:剑麻纤维长度为10mm-100mm。

3. 根据权利要求1所述的导电型不饱和聚酯树脂复合材料,其特征在于:炭黑为纳米级。

4. 根据权利要求1所述的导电型不饱和聚酯树脂复合材料,其特征在于:固化剂为过氧化环己酮、过氧化甲乙酮、过氧化苯甲酰中的任一种。

5. 根据权利要求1所述的导电型不饱和聚酯树脂复合材料,其特征在于:促进剂为环氧酸钴、异辛酸钴、二甲基苯胺、二乙基苯胺中的任一种。

6. 一种权利要求1-4之一所述的导电型不饱和聚酯树脂复合材料的生产方法,其特征在于过程如下:向反应容器中加入丁烯二酸酐、苯酐、丙二醇、炭黑,通N₂保护,30min内升温至80℃,充分搅拌1.5h后升温至160℃,反应30min后,取样测酸值;逐渐升温并维持在200℃,每隔30min测一次酸值,酸值达到50±2mgKOH/g时停止加热,加入对苯二酚终止反应,冷却至室温,得到炭黑/不饱和聚酯;室温下,向炭黑/不饱和聚酯中加入苯乙烯、剑麻纤维和促进剂,混合,加入固化剂,搅拌,升温至60℃,固化3h,制得导电型不饱和聚酯树脂复合材料。

导电型不饱和聚酯树脂复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种不饱和聚酯树脂复合材料及其生产方法,尤其是涉及一种导电型不饱和聚酯树脂及其生产方法。

背景技术

[0002] 不饱和聚酯树脂 (UPR, Unsaturated Polyester Resin) 具有优良的机械性能、耐化学腐蚀性能,加工工艺简便,被广泛应用于玻璃纤维增强材料 (即玻璃钢)、化工防腐、浇铸制品、卫生洁具、工艺品等行业。向不饱和聚酯树脂中添加导电填料,如粉末填料、纤维状导电填料等,可使聚合物导电。

[0003] 碳系导电粉是粉末填料的一种,如炭黑等,是人们广泛采用并重点开发的导电填料之一。炭黑除了能赋予复合材料优良的导电性能外,还兼有增强、吸收紫外线、导热等功能,且价格低廉、品种多,缺点是该类填料含量较少时,导电效果不理想,产品固化后体积收缩率较大;填料含量较高虽然可以实现良好的导电性,但填料本身易发生团聚,导致材料的力学的性能降低,同时提高生产成本。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种导电型不饱和聚酯树脂复合材料。

[0005] 本发明的目的同时在于提供一种导电型不饱和聚酯树脂复合材料的生产方法。

[0006] 一种导电型不饱和聚酯树脂复合材料,由以下重量份数的组分组成:

[0007]

丁烯二酸酐	10-20 份
苯酐	10-20 份
丙二醇	10-20 份
苯乙烯	10-70 份
剑麻纤维	1-15 份
炭黑	1-15 份
固化剂	0.1-10 份
促进剂	0.1-10 份

[0008] 所述剑麻纤维的处理方法是:80℃下将剑麻纤维于 2%的 NaOH 溶液浸泡 5h;用醋酸调节 95%的乙醇水溶液的 pH 值至 4-5 之间,边搅拌边加入质量分数为 2%的 KH550 硅烷偶联剂,水解 10min,放入碱处理后的剑麻纤维,浸渍 2h,烘干备用。

[0009] 所述的剑麻纤维长度为 10mm-100mm。

[0010] 所述的炭黑为纳米级。

[0011] 所述的固化剂为过氧化环己酮、过氧化甲乙酮、过氧化苯甲酰中的任一种。

[0012] 所述的促进剂为环氧酸钴、异辛酸钴、二甲基苯胺、二乙基苯胺中的任一种。

[0013] 一种导电型不饱和聚酯树脂复合材料的生产方法,过程如下:向反应容器中加入丁烯二酸酐、苯酐、丙二醇、炭黑,通 N_2 保护,30min 内升温至 $80^{\circ}C$,充分搅拌 1.5h 后升温至 $160^{\circ}C$,反应 30min 后,取样测酸值;逐渐升温并维持在 $200^{\circ}C$ 左右,每隔 30min 测一次酸值,酸值达到 50 ± 2 (mgKOH/g) 时停止加热,加入对苯二酚终止反应,冷却至室温,得到炭黑 / 不饱和聚酯;向炭黑 / 不饱和聚酯中加入苯乙烯、剑麻纤维和促进剂,混合,加入固化剂,搅拌,升温至 $60^{\circ}C$,固化 3h,制得导电型不饱和聚酯树脂复合材料。

[0014] 本发明的有益效果是:(1) 采用原位聚合生产炭黑 / 不饱和聚酯树脂预聚体,有利于炭黑在树脂基体中的分散。(2) 由于剑麻纤维比表面积和空隙率大,在生产过程中,树脂基体能部分渗透到纤维细胞腔中,纤维中的羟基与基体之间可形成强烈的氢键、共价键或其他化学键,受到外力作用时,纤维大分子的原纤会沿纤维轴旋转,对不饱和聚酯树脂产生增强作用。(3) 炭黑不仅提供近程导电,而且对剑麻纤维的搭接起了桥接作用;与此同时剑麻纤维的加入可以避免炭黑在树脂中的团聚现象过早出现,提高其分散性,形成较多链状或葡萄状结构的炭黑粒子聚集体,形成分布均匀的空间导电网络。(4) 纤维材料和炭黑的加入使树脂材料的收缩率变小,有利于保证固化产品的外部形状,改善复合材料的力学性能。

[0015] 试验证明,本发明导电型不饱和聚酯树脂复合材料体积电阻率最低为 $10.3 \Omega \cdot cm$,复合材料的力学性能得到改善,冲击强度和弯曲强度最高分别为 $5.30 kJ/m^2$ 和 $69.4 MPa$,固化收缩率最低为 6.5%。整体上来看,本发明复合材料在提高材料导电率的同时保证了材料的综合性能。

具体实施方式

[0016] 下面通过具体实施例对本发明做进一步详细的说明。

[0017] 本发明所采用剑麻纤维的生产方法是: $80^{\circ}C$ 下将剑麻纤维于 2% 的 NaOH 溶液浸泡 5h;用醋酸调节 95% 的乙醇水溶液的 pH 值至 4-5 之间,边搅拌边加入质量分数为 2% 的 KH550 硅烷偶联剂,水解 10min,放入碱处理后的剑麻纤维,浸渍 2h,烘干备用。

[0018] 实施例 1. 本实施例导电型不饱和聚酯树脂复合材料中各组分的重量份数为:

[0019]

顺丁烯二酸酐	10 份
苯酐	10 份
1, 2-丙二醇	10 份
苯乙烯	10 份
10mm 剑麻纤维	1 份
纳米级炭黑	1 份
过氧化环己酮	0.1 份
环氧酸钴	0.1 份

[0020] 本实施例导电型不饱和聚酯树脂复合材料的生产方法是:向反应容器中加入顺丁烯二酸酐、苯酐、1,2-丙二醇、炭黑,通 N_2 保护,30min 内升温至 $80^{\circ}C$,充分搅拌 1.5h 后升温

至 160℃,反应 30min 后,取样测酸值;逐渐升温并维持在 200℃左右,每隔 30min 测一次酸值,酸值达到 50 ± 2 (mgKOH/g) 时停止加热,加入对苯二酚终止反应,冷却至室温,得到炭黑 / 不饱和聚酯;室温下,向炭黑 / 不饱和聚酯中加入苯乙烯、剑麻纤维和环氧酸钴,混合,加入过氧化环己酮,搅拌,升温至 60℃,固化 3h,制得导电型不饱和聚酯树脂复合材料。

[0021] 测本实施例导电型不饱和聚酯树脂复合材料的体积电阻率为 $15.0 \Omega \cdot \text{cm}$, 优于相同碳黑填料量,但未加入剑麻纤维的不饱和聚酯复合材料的体积电阻率为 $22.7 \Omega \cdot \text{cm}$;冲击强度和弯曲强度最高分别为 4.83kJ/m^2 和 40.5MP,固化收缩率为 8.7%,优于不饱和聚酯树脂的综合性能(冲击强度和弯曲强度分别为 3.99kJ/m^2 和 32.0MP,固化收缩率为 11.4%)。

[0022] 实施例 2. 本实施例导电型不饱和聚酯树脂复合材料中各组分的重量份数为:

[0023]

顺丁烯二酸酐	15 份
苯酐	16 份
1, 2-丙二醇	15 份
苯乙烯	30 份
100mm 剑麻纤维	7 份
纳米级炭黑	7 份
过氧化苯甲酰	5 份
二乙基苯胺	5 份

[0024] 本实施例导电型不饱和聚酯树脂复合材料的生产方法是:向反应容器中加入顺丁烯二酸酐、苯酐、1,2-丙二醇、炭黑,通 N_2 保护,30min 内升温至 80℃,充分搅拌 1.5h 后升温至 160℃,反应 30min 后,取样测酸值;逐渐升温并维持在 200℃左右,每隔 30min 测一次酸值,酸值达到 50 ± 2 (mgKOH/g) 时停止加热,加入对苯二酚终止反应,冷却至室温,得到炭黑 / 不饱和聚酯;室温下,向炭黑 / 不饱和聚酯中加入苯乙烯、剑麻纤维和二乙基苯胺,混合,加入过氧化苯甲酰,搅拌,升温至 60℃,固化 3h,制得导电型不饱和聚酯树脂复合材料。

[0025] 测本实施例导电型不饱和聚酯树脂复合材料的体积电阻率为 $11.0 \Omega \cdot \text{cm}$, 优于相同碳黑填料量,但未加入剑麻纤维的不饱和聚酯复合材料的体积电阻率为 $22.7 \Omega \cdot \text{cm}$;冲击强度和弯曲强度最高分别为 5.09kJ/m^2 和 61.0MP,固化收缩率为 6.8%,优于不饱和聚酯树脂的综合性能(冲击强度和弯曲强度分别为 3.99kJ/m^2 和 32.0MP,固化收缩率为 11.4%)。

[0026] 实施例 3. 本实施例导电型不饱和聚酯树脂复合材料中各组分的重量份数为:

[0027]

顺丁烯二酸酐	20 份
苯酐	20 份
1, 2-丙二醇	20 份
苯乙烯	70 份
50mm 剑麻纤维	15 份
纳米级炭黑	15 份
过氧化甲乙酮	10 份
异辛酸钴	10 份

[0028] 本实施例导电型不饱和聚酯树脂复合材料的生产方法是：向反应容器中加入顺丁烯二酸酐、苯酐、1,2-丙二醇、炭黑，通 N_2 保护，30min 内升温至 80°C ，充分搅拌 1.5h 后升温至 160°C ，反应 30min 后，取样测酸值；逐渐升温并维持在 200°C 左右，每隔 30min 测一次酸值，酸值达到 $50 \pm 2 (\text{mgKOH/g})$ 时停止加热，加入对苯二酚终止反应，冷却至室温，得到炭黑 / 不饱和聚酯；室温下，向炭黑 / 不饱和聚酯中加入苯乙烯、剑麻纤维和异辛酸钴，混合，加入过氧化甲乙酮，搅拌，升温至 60°C ，固化 3h，制得导电型不饱和聚酯树脂复合材料。

[0029] 测本实施例导电型不饱和聚酯树脂复合材料的体积电阻率为 $11.5 \Omega \cdot \text{cm}$ ，优于相同炭黑填料量，但未加入剑麻纤维的不饱和聚酯复合材料的体积电阻率为 $22.7 \Omega \cdot \text{cm}$ ；冲击强度和弯曲强度最高分别为 4.90kJ/m^2 和 26.5MP ，固化收缩率为 6.3% ，部分优于不饱和聚酯树脂的综合性能（冲击强度和弯曲强度分别为 3.99kJ/m^2 和 32.0MP ，固化收缩率为 11.4% ）。